Oberflächenuntersuchungen an gesinterten und partiell reduzierten Metalloxyden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von
Adolf Orth
Elsoff (Oberwesterwaldkr.)

1 9 5 4

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zusammenfassung:

1. In dieser Arbeit wurden die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) sowie die röntgenographische Bestimmung der Primärteilchengrösse zur Ermittlung von Oberflächen gesinterter und partiell reduzierter Metalloxyde benutzt. Nach der röntgenographischen Methode bestimmt man aus der Halbwertsbreite die Kantenlängen der Primärkristallite und daraus deren Volumen und Oberfläche. Die BET-Methode benutzt zur Oberflächenbestimmung die Adsorption von Dämpfen. Man erhält hierbei eine S- förmige Adsorptionsisotherme. Am Übergang des zur Abszisse konkav gekrümmten Teils in den geraden Teil der Isotherme (B-Punkt) ist nach Brunauer und Emmett die Belegung mit einer unimolekularen Schicht des Adsorptivs beendet. Aus der adsorbierten Gasmenge und dem Oberflächenbedarf eines Moleküls lässt sich jetzt die für das jeweilige Adsorptiv zugängliche Oberfläche berechnen. Die nach beiden Methoden erhaltenen spezifischen Oberflächenwerte zeigen mit fortschreitender Rekristallisation charakteristische Unterschiede.

2. Es wurde gefunden, dass die Größe des Gleichgewichtsdruckes bei unimolekularer Bedeckung (B-Punktsdruck) ein und derselben Substanz unabhängig von deren Oberflächenentfaltung ist. Stofflich sich unterscheidende Adsorbentien zeigen jeweils einen anderen, aber charakteristischen B-Punktsdruck. Die unter Benutzung von Stickstoff als Adsorptiv bei -196°C gemessenen B-Punktsdrucke betragen für Fe 46 Torr, Fe_3O_4 35 Torr, Fe_2O_3 56 Torr, Ni O 34 Torr und für Cr_2O_3 58 Torr.

3. Für dieses Ergebnis wird folgende Deutung vorgeschlagen: Bei einer Adsorption werden zuerst die Stellen mit dem grössten Adsorptionspotential wie Kanten, Ecken und dergleichen adsorbieren. Die Oberflächenanteile mit den schwächsten Adsorptionskräften werden erst bei Abschluss der unimolekularen Bedeckung belegt. Sie werden somit für den Gleichgewichtsdruck am B-Punkt verantwortlich sein. Da zwischen den inaktivsten Stellen von Präparaten des gleichen Ausgangsmaterials, jedoch verschiedener spezifischer Oberfläche in energetischer Hinsicht kein merklicher Unterschied bestehen wird, so muss auch der Gleich-

gewichtsdruck am B-Punkt praktisch derselbe sein. Bei Mischungen wurde der B-Punkt der Komponente mit dem höheren Gleichgewichtsdruck gefunden. Diese Methode des charakteristischen B-Punktsdruckes erlaubt Aussagen über den Verlauf von Oberflächenreaktionen bezw. über die chemische Natur von wenige Ångström dicken Schichten zu machen, wenn hierbei die Komponente mit dem höheren Gleichgewichtsdruck eine Veränderung erleidet.

4. In diesem Sinne wurde der bereits in der Diplom-Arbeit untersuchte Verlauf der Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe erneut bearbeitet. Bei einem Reduktionsgrad von 2% freiem Eisen tritt der charakteristische B-Punktsdruck des metallischen Eisens erstmalig auf. Der Verlauf der Änderung der spezifischen Oberfläche mit steigendem Reduktionsgrad wird im Zusammenhang mit vergleichenden röntgenographischen Primärteilchengrössenbestimmungen der hierbei auftretenden Phasen Fe_3O_4 und Fe diskutiert.

5. Es wurden Präparate von Fe_2O_3, Ni O und Cr_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Zwischen den erhaltenen BET - Oberflächenwerten und den Sintertemperaturen besteht unterhalb der Tammannschen Platzwechseltemperatur eine lineare Beziehung. In der Nähe der Tammannschen Platzwechseltemperatur verläuft die Kurve hyperbelartig. Die Projektion des Scheitels dieses Kurventeils ergibt jeweils die Tammann-Temperatur der einzelnen Oxyde mit einem Fehler von $\pm$ 10°.

6. Vergleiche zwischen den röntgenographisch berechneten und den nach Brunauer, Emmett und Teller gemessenen Oberflächen der Fe_2O_3- und Ni O- Präparate zeigten, dass nach insgesamt 36-stündigem Sintern bei 400°C fast ausschließlich Primärteilchen vorliegen, die bei höheren Temperaturen mehr und mehr zu Sekundärteilchen zusammensintern.

Lebenslauf:

Am 8. Juli 1927 wurde ich, Adolf Orth, als Sohn des Oberbrandmeisters Ferdinand Orth und seiner Ehefrau Katharina geb. Pauli, in Elsoff (Oberwesterwaldkr.) geboren.

Von Ostern 1937 bis August 1944 besuchte ich die Kaiser Wilhelm-Schule, Staatliche Oberschule für Jungen, zu Frankfurt am Main. Nach Rückkehr aus der Kriegsgefangenschaft legte ich 1946 an der gleichen Schule die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1946/47 begann ich an der Universität zu Frankfurt a.M. das Studium der Chemie, legte Juli 1949 das Diplom-Chemiker Vorexamen und im Februar 1952 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab.

Vorliegende Promotionsarbeit begann ich im März 1952 und beendigte sie im Dezember 1953.

1. Referent: Prof. Dr. P. Royen

2. Referent: Prof. Dr. A. Magnus

Tag der mündlichen Prüfung: 26.6.1954
28.6.1954

54/16